

明 細 書

ベンツイミダゾロン化合物

技術分野

[0001] 本発明は、紫色顔料として用いることができるベンツイミダゾロン化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、代表的な紫色顔料として、ジオキサジン系顔料(C. I. Pigment Violet 23)が知られている。このジオキサジン系顔料は、鮮やかな紫色の色相を有しているが、耐溶剤性に劣る問題があった(例えば、非特許文献1参照。)。さらに、紫色顔料として塗料に用いたときに、その塗料はチキソ性が高く、貯蔵安定性に劣るという問題もあった。

[0003] 非特許文献1: H. Gaertner, J. Oil & Colour Chemists Assoc. 46, 13 (1963)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

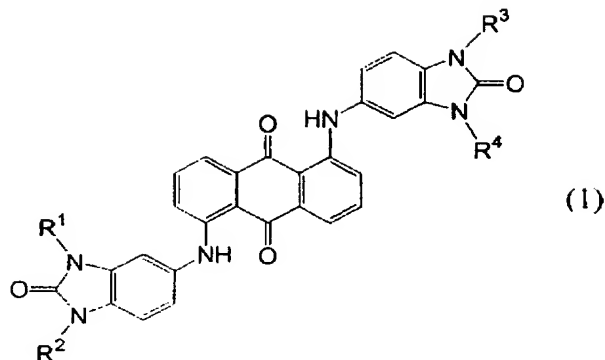
[0004] 本発明の目的は、鮮やかな紫色の色相を有し、耐溶剤性に優れた紫色顔料として用いることができ、さらに、紫色顔料として塗料に用いたときに、チキソ性が低く、貯蔵安定性にも優れる塗料を得ることができるベンツイミダゾロン化合物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アントラキノ骨格にベンツイミダゾロン骨格を導入したベンツイミダゾロン化合物が、鮮やかな紫色の色相を有する紫色顔料になることを見出した。また、該化合物は耐溶剤性に優れ、さらに、紫色顔料として塗料に用いたときに、その塗料はチキソ性が低く、貯蔵安定性にも優れることを見出した。

[0006] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるベンツイミダゾロン化合物を提供するものである。

[0007] [化1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表す。)

発明の効果

[0008] 本発明のベンツイミダゾロン化合物は、鮮やかな紫色の色相を有するため、紫色顔料として用いることができる。また、該化合物は耐溶剤性に優れ、さらに、紫色顔料として塗料に用いたときに、その塗料はチキソ性が低く、貯蔵安定性にも優れる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1で得られた本発明の化合物(5)のCu-K α 特性X線を用いたX線回折スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0010]

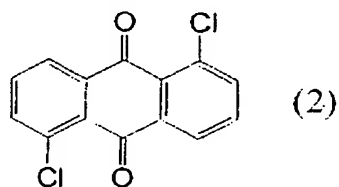
本発明の一般式(1)で表されるベンツイミダゾロン化合物の合成例を以下に記載する。

(合成方法1)

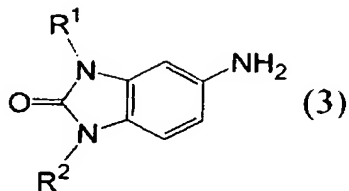
一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^4 が同じ基でかつ R^2 と R^3 が同じ基であるベンツイミダゾロン化合物は、例えば以下の方法により得ることができる。すなわち、1当量の下記式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」という。)、1当量の下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」という。)、及び1当量の下記一

般式(4)で表される化合物(以下、「化合物(4)」という。)を、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶剤中で、150～200℃の温度で8～25時間反応させる。この際、反応中に発生する塩酸を除去するために、反応液中に、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸カリウム等を存在させても良い。この後、得られた反応液を室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によって、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行うことにより目的の化合物を得ることができる。

[0011] [化2]

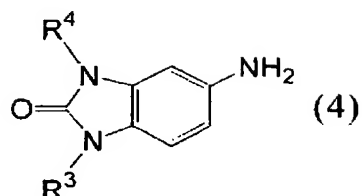


[0012] [化3]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表す。)

[0013] [化4]



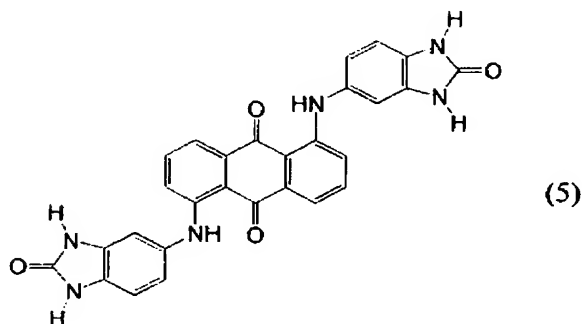
(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表す。)

[0014] (合成方法2)

一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^4 が異なる基であるか、又は R^2 と R^3 が異なる基であるベンツイミダゾロン化合物は、前記の合成方法1と同様の反応条件で2段階の反応により得ることができる。すなわち、まず、第1段階の反応として、1当量の化合物(2)と1当量の化合物(3)とを反応させ、次いで第2段階の反応として、第1段階で得られた反応生成物に1当量の化合物(4)を反応させる。得られた反応液を室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行うことにより目的の化合物を得ることができる。

[0015] 一般式(1)で表される化合物の中でも、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がすべて水素原子である下記式(5)で表される化合物(以下、「化合物(5)」という。)は、特に鮮やかな紫色の結晶が得られるので好ましい。

[0016] [化5]



- [0017] 得られた化合物(5)の紫色結晶は、Cu-K α 特性X線を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角 2θ が $14.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $22.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $27.7 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する結晶である。
- [0018] 上記の製造方法によって得られる化合物(5)の結晶は、紫色の色相を有するため、そのまま顔料として使用することができ、また、他の着色剤と併用して、着色組成物を製造することもできる。また、着色力や耐候性、透明性を高める目的で、後処理によって、顔料の結晶の大きさを調整することができる。
- [0019] 顔料の結晶をより大きな結晶へと成長させる場合は、例えば、化合物(5)を有機溶媒、水、又はそれらの混合溶媒中で常圧又は加圧下にて熱処理する方法を用いることができる。前記有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族系溶媒；ピリジン、ピコリン、キノリン等のピリジン系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、モノエチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒などを挙げることができる。また、これら有機溶媒は、単独で用いても、二種類以上を組み合わせ用いても良い。
- [0020] また、顔料の結晶を微細化させる場合は、例えば、ニーダー、ボールミル、アトライター等の摩砕装置で摩砕する方法を用いることができる。この際、必要に応じて塩化ナトリウム等の摩砕媒体やジエチレングリコール等の液状摩砕助剤の存在下で、摩砕処理を行うこともできる。

実施例

- [0021] 以下、本発明を実施例により説明する。また、特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。

[0022] (実施例1)

5-アミノベンツイミダゾロン44.7部、1,5-ジクロロアントラキノン33部、及び酢酸ナトリウム21.5部を1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン500部中に加え、 175°C で25時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出物をろ過し、1,3-ジメチル-2-イミダゾリ

ジノン200部、アセトン600部で洗浄を行い、110℃で8時間減圧乾燥して紫色結晶32.6部(収率54%)を得た。

[0023] 得られた紫色結晶の赤外分光分析及びFD-MS分析を行ったところ、下記の結果が得られた。

[0024] <赤外分光分析>

3400cm⁻¹: 芳香族アミンのN-H伸縮振動

3200cm⁻¹: イミダゾロン環のN-H伸縮振動

1700cm⁻¹: 芳香族ケトンのC=O伸縮振動

[0025] <FD-MS>

質量分析の結果、分子量502の分子イオンピーク(M⁺)が検出された。

[0026] 上記の分析結果から、得られた紫色結晶は、式(5)で表される構造式を有する化合物(5)であることが確認された。

[0027] さらに、得られた紫色結晶について、理学電機株式会社製X線回折装置「RINT Ultima+」を用いて、下記条件でCu-K α 線照射による粉末X線回折分析を行った。

使用電力: 40kV、30mA

サンプリング角度: 0.020°

発散・散乱スリット: (1/2)

発光スリット: 0.3mm

スキャンスピード: 2° / 分

[0028] 図1にそのX線回折スペクトルを示す。化合物(5)の紫色結晶は、Cu-K α 特性X線を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角2 θ が14.5 \pm 0.2°、19.7 \pm 0.2°、22.2 \pm 0.2°、27.7 \pm 0.2°に回折ピークを有していた。

[0029] <評価用塗料の調製>

焼き付け塗料用アルキッド樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製の製品名「ベッコゾール J-524-IM-60」)70%と、メラミン樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製の製品名「スーパーベッカミン G-821-60」)30%との混合樹脂66部を、キシレン:n-ブタノール=7:3の混合溶剤12部に溶解して樹脂組成物を得た。

[0030] 上記樹脂組成物78部と上記で得られた化合物(5)2部との混合物を、ペイントコンディショナー(東洋精機株式会社製、3.0mmφのガラスビーズ使用)を用い、2時間練肉して顔料分散液を得た。この顔料分散液12部に、前記混合樹脂:前記混合溶媒=4:3で混合した樹脂溶液18部を加えて希釈し、評価用塗料を調製した。

[0031] <評価用塗膜の作製>

上記で得られた評価用塗料を、アプリーケーターを用いてアート紙上に塗布した後、130℃で30分間焼き付けして塗膜を得た。得られた塗膜は、光沢のある紫色であった。

[0032] <評価用塗膜の測色>

上記で得られた評価用塗膜を、色差計(日本電色工業株式会社製の「SZ-Σ90」、C/2光源使用)を用いて測色し、色度(L^{*}、a^{*}、b^{*})を求めた。

[0033] <耐溶剤性試験>

化合物(5)0.5部をエタノール、トルエン又は酢酸エチル10ml中に入れ、30分間超音波分散した後、孔径0.45μmのシリンジフィルターでろ過を行った。得られたろ液の着色の有無によって、各溶剤に対する耐溶解性を判断した。

[0034] <分解温度の測定>

化合物(5)について、示差熱分析装置(株式会社リガク製の「TG8101D」)を用いて、下記の条件で熱分析を行い、分解温度を測定した。

測定温度範囲:30〜800℃

昇温速度:10℃/分

流通ガス:窒素

流通ガス流量:200ml/分

測定容器:プラチナパン

[0035] <チキン性試験>

上記で得られた調製直後の評価用塗料について、粘弾性測定装置(HAAKE社製の「RheoStress RS150」)を用いて、下記の条件で定常流動粘度測定を行った。測定によって得られたせん断速度5s⁻¹での粘度を50s⁻¹での粘度で割った値(TI値;チキントロピック・インデックス)を算出した。

コーンプレートサイズ: 60mm

コーンプレート角度: 2°

プリシェア: せん断速度 10s^{-1} 、60秒

測定前静置時間: 60秒

測定せん断速度域: $1\sim 100\text{s}^{-1}$

[0036] <貯蔵安定性試験(平均粒子径)>

上記で得られた調製直後の評価用塗料と、調製後4日間静置した塗料について、それぞれの体積平均粒子径を粒度分布測定装置(日機装株式会社製の「マイクロトラック UPA150」)を用いて測定した。測定によって得られた体積平均粒子径を用いて、下式により平均粒子径の変化率を算出した。

[0037] [数1]

$$\text{変化率 (\%)} = \frac{\text{調製 4 日後の平均粒子径 } (\mu\text{m}) - \text{調製直後の平均粒子径 } (\mu\text{m})}{\text{調製直後の平均粒子径 } (\mu\text{m})} \times 100$$

[0038] <貯蔵安定性試験(粘度)>

評価用塗料を調製後1週間静置した塗料について、上記のチキン性試験と同様に粘度測定を行った。測定によって得られたせん断速度 5s^{-1} での粘度と 50s^{-1} での粘度について、下式によりそれぞれの粘度での変化率を算出した。

[0039] [数2]

$$\text{変化率 (\%)} = \frac{\text{調製 1 週間後の粘度 } (\text{mPa}\cdot\text{s}) - \text{調製直後の粘度 } (\text{mPa}\cdot\text{s})}{\text{調製直後の粘度 } (\text{mPa}\cdot\text{s})} \times 100$$

[0040] (比較例1)

上記の評価を化合物(5)に代えて、ジオキサジン系顔料(大日本インキ化学工業

株式会社製の製品名「Fastogen Super Violet RVS」;C. I. Pigment Violet 23)を用いて同様に評価を行った。

[0041] 実施例1及び比較例1での評価結果を表1に示す。

[0042] [表1]

			実施例 1	比較例 1
化合物			化合物 (5)	ジオキサジン系顔料
色相			紫色	紫色
塗膜の色度	L *		34.06	34.70
	a *		7.96	10.53
	b *		-8.77	-14.92
耐溶剤性	エタノール		不溶	不溶
	トルエン		不溶	わずかに溶解
	酢酸エチル		不溶	わずかに溶解
分解温度(℃)			504	428
チキソ性	調製直後の粘度(mPa・s)	せん断速度 5s ⁻¹	239	572
		せん断速度 50s ⁻¹	217	334
	調製直後の T I 値		1.10	1.71
貯蔵安定性 (平均粒子径)	調製直後の平均粒子径(μm)		0.35	0.86
	調製4日後の平均粒子径(μm)		0.36	1.08
	平均粒子径の変化率(%)		2.9	25.6
貯蔵安定性 (粘度)	調製1週間後の粘度(mPa・s)	せん断速度 5s ⁻¹	242	785
		粘度の変化率(%)	1.3	37.2
		せん断速度 50s ⁻¹	225	419
		粘度の変化率(%)	3.7	25.4

[0043] 表1の評価結果から、下記のことが確認できた。

[0044] (耐溶剤性)

本発明のベンツイミダゾロン化合物は、トルエン及び酢酸エチルに不溶であるのに対し、ジオキサジン系顔料はトルエン及び酢酸エチルにわずかに溶解した。よって、本発明のベンツイミダゾロン化合物は、ジオキサジン系顔料と比較して、耐溶剤性に優れることが確認できた。

[0045] (分解温度)

本発明のベンツイミダゾロン化合物は、504℃と高い分解温度を示し、高温においても安定であることが確認できた。

[0046] (チキソ性)

本発明のベンツイミダゾロン化合物を用いた塗料は、TI値が1.10でありニュートン粘性を示した。それに対し、ジオキサジン系顔料を用いた塗料は、TI値が1.71であり非ニュートン粘性であった。よって、本発明のベンツイミダゾロン化合物を用いた塗料は、いかなる条件で塗工しても、その粘性が変化しないという優れた特徴を有することが確認できた。

[0047] (貯蔵安定性)

本発明のベンツイミダゾロン化合物を用いた塗料は、塗料中に含まれるベンツイミダゾロン化合物の平均粒子径の経時的な変化が少なく、塗料の粘度の経時的な変化も少なかった。それに対し、ジオキサジン系顔料を用いた塗料は、塗料中に含まれるジオキサジン系顔料の平均粒子径が経時的に増加し、塗料の粘度も経時的に大きく増加した。よって、本発明のベンツイミダゾロン化合物を用いた塗料は、ジオキサジン系顔料を用いた塗料と比較して、貯蔵安定性に優れることが確認できた。

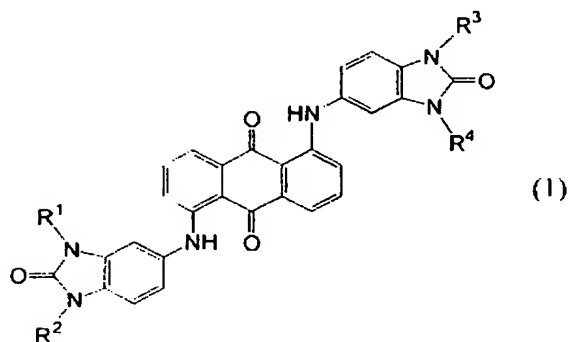
産業上の利用可能性

[0048] 本発明のベンツイミダゾロン化合物は、紫色顔料として用いることができ、耐溶剤性に優れる。さらに、紫色顔料として塗料に用いたときに、チキソ性が低く、貯蔵安定性に優れる塗料が得られることから、印刷インキ、塗料、着色プラスチック、トナー、インクジェット用インキ、カラーフィルター等の広範囲な用途に用いることができる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表されるベンツイミダゾロン化合物。

[化6]

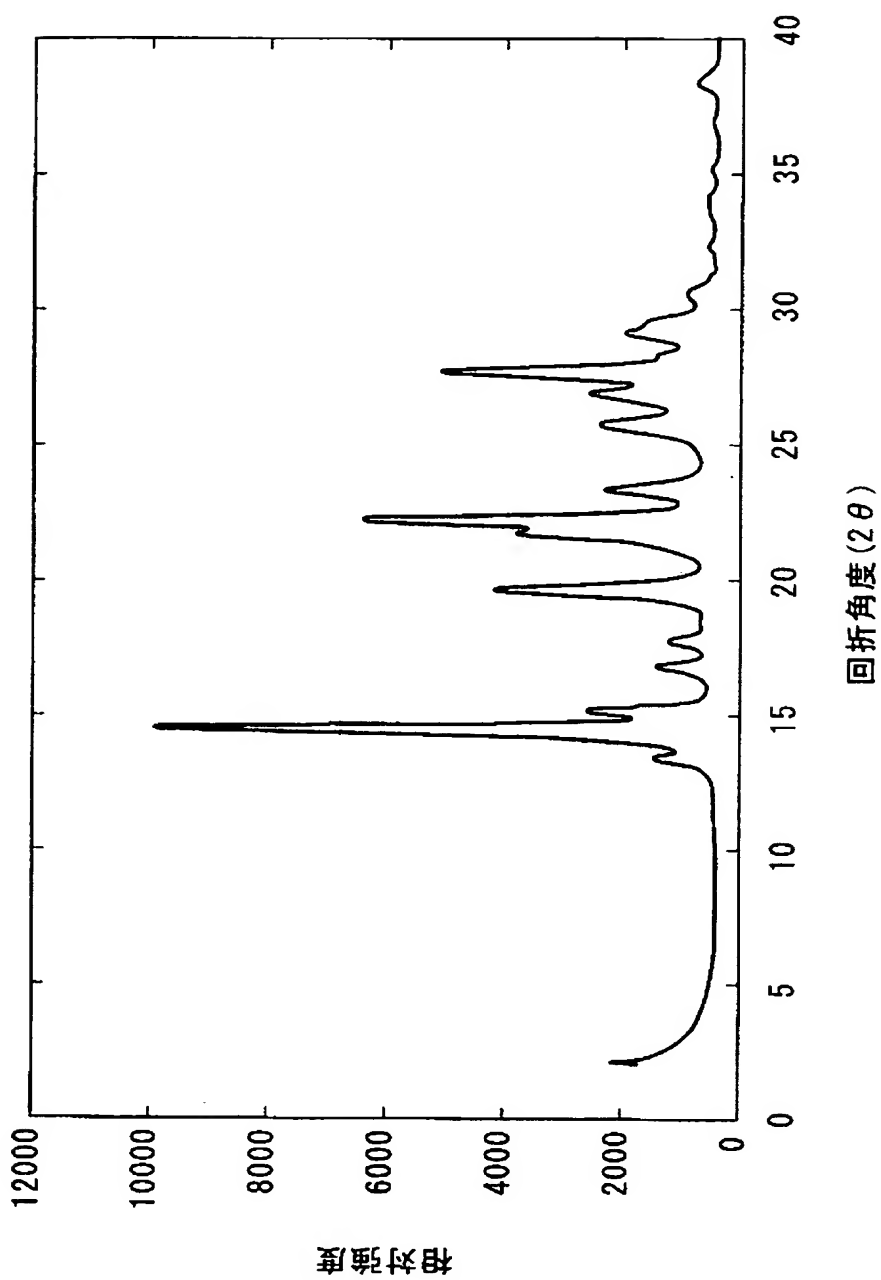


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表す。)

- [2] 上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がすべて水素原子である請求項1記載のベンツイミダゾロン化合物。
- [3] Cu-K α 特性X線を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角 2θ が、 $14.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $22.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $27.7 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する請求項2記載のベンツイミダゾロン化合物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図1]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09B1/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP 1447430 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.), 18 August, 2004 (18.08.04), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 9-143387 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2005 (02.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPIC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09B1/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09B1/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP 1447430 A1(CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 2004. 08. 18, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-143387 A(三菱化学株式会社) 1997. 06. 03, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 2005

国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政 克

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)